

PAT-NO: JP409100193A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09100193 A  
TITLE: PREPARATION OF OXIDE CRYSTAL  
PUBN-DATE: April 15, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
YAO, SHIN  
NAMIKAWA, YASUO  
EGAMI, MASAHIRO  
SHIOBARA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD	N/A
KOKUSAI CHODENDO SANGYO GIJUTSU KENKYU CENTER	N/A
ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP07260471

APPL-DATE: October 6, 1995

INT-CL (IPC): C30B015/00, C01G001/00 , C01G003/00 , C30B029/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the crystal growth rate and prepare a large-sized oxide crystal of good quality in relation to a method for preparing the crystal for an oxide superconductor of a Y-based or a lanthanoid-based element by keeping the atmosphere for growing the oxide crystal under a higher pressure than oxygen partial pressure in the atmospheric air.

SOLUTION: The atmosphere for growing an oxide crystal having a structure of  $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$  [R is Y or a lanthanoid-based element;  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ] is regulated so as to provide  $\geq 0.8$  atm partial oxygen pressure. A crystal of  $Y_{123}$  ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) is prepared by using an apparatus in the figure.  $Y_2BaCuO_5$  is placed in the lower part of a crucible 6 made of a sintered compact of  $Y_2O_3$ . Barium carbonate is mixed with copper oxide so as to afford 3:5 molar ratio of Ba to Cu and the resultant mixture is then calcined to provide a substance, which is placed in the upper part of the crucible and used as a raw material for a melt 4. Supporting columns 7 made of an MgO single crystal are stood in a dish 8 made of  $Al_2O_3$  and Ag 9 is placed therein. The crucible 6 is then placed on the dish 8. Oxygen is introduced from an introduction port 14 is regulate the oxygen concentration at  $\geq 95\%$ . The interior of an airtight chamber 13 is heated at  $\geq 1020^\circ\text{C}$  with a heater 11 to carry out the crystal growth while rotating the seed crystal 2.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-100193

(43)公開日 平成9年(1997)4月15日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C30B 15/00			C30B 15/00	Z
C01G 1/00			C01G 1/00	S
	3/00	ZAA	3/00	ZAA
C30B 29/22	501		C30B 29/22	501B

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-260471

(22)出願日 平成7年(1995)10月6日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(71)出願人 391004481

財団法人国際超導産業技術研究センター  
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発  
ビル6階

(71)出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(74)代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

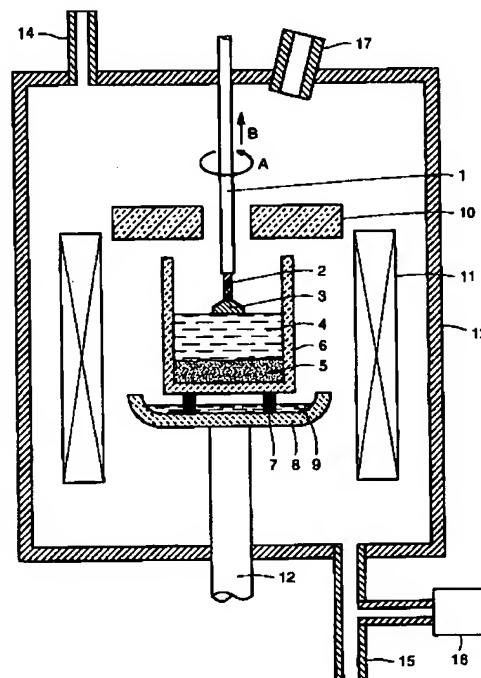
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物結晶の作製方法

(57)【要約】

【課題】 結晶成長に悪影響を与えることなく、結晶成長速度を増大させることにより、良質で大型の酸化物結晶を作製することである。

【解決手段】 るつぼ6に入れられた原料としてBaO-CuOの融液4をY<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の固相沈殿物5の存在下で加熱して融解し、所定の温度に保持した後、融液4の表面に種結晶2を接触させた状態で種結晶2を回転させながら引き上げることにより、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の構造を有する酸化物結晶3を成長させる方法において、その酸化物結晶3を成長させるための雰囲気、大気中の酸素分圧よりも高い酸素分圧を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 るつぼに入れられた原料を加熱して融解し、所定の温度に保持した後、融液の表面に種結晶を接触させた状態で種結晶を回転させながら引き上げることにより、 $R_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$  ( $R$ はイットリウムおよびランタノイド系元素からなる群より選ばれた1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ )の構造を有する酸化物結晶を成長させる酸化物結晶の作製方法において、前記酸化物結晶を成長させるための雰囲気は、大気中の酸素分圧よりも高い酸素分圧を有することを特徴とする、酸化物結晶の作製方法。

【請求項2】 前記酸化物結晶を成長させるための雰囲気は、 $0.8 \text{ atm}$ 以上の酸素分圧を有することを特徴とする、請求項1に記載の酸化物結晶の作製方法。

【請求項3】 前記酸化物結晶を成長させるための雰囲気は、 $0.95 \text{ atm}$ 以上の酸素分圧を有することを特徴とする、請求項1に記載の酸化物結晶の作製方法。

【請求項4】 前記酸化物結晶を冷却させるための雰囲気は、不活性ガス雰囲気である、請求項1に記載の酸化物結晶の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、酸化物結晶の作製方法に関し、特にイットリウム系またはランタノイド系元素の酸化物超電導体の結晶の作製方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】イットリウム系酸化物超電導体 ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 、以下、「Y123」と称する)は、臨界温度90Kを有する高温超電導材料として注目されている。また、その単結晶は超電導電子デバイス作製用基板の材料として注目されており、大型単結晶の作製技術の確立が望まれている。

【0003】Y123の結晶は約1000℃の包晶温度での包晶凝固反応で生成するが、一般に、包晶凝固反応による結晶の作製にはフラックス法が適している。そのため、従来から、Y123の結晶の作製において、アルミナや白金のるつぼを用い、 $BaO-CuO$ 系融液をフラックスとしたフラックス法による結晶成長が主として試みられてきた。

【0004】しかしながら、フラックス法では、融液中の結晶核の生成を制御することができず、多数の結晶核が生じるため、大きな結晶を安定して作製することはかなり困難である。 $BaO-CuO$ 系融液の反応性が高く、るつぼ内での保持が困難であることも大きな問題である。さらに、フラックスとなる $BaO-CuO$ 系融液中のイットリウム溶質濃度が包晶温度近傍において1%以下と低く、液相線の勾配も急峻であるため、過飽和度を大きくすることができない。このことから、結晶成長速度が遅く、大型のY123の単結晶を得ることはかな

り困難である(参考文献:Journal of Crystal Growth, 114, 1991, p.269 ~278, K. WatanabeおよびJournal of Crystal Growth, 121, 1992, p.531 ~535, S. Elizabeth et.al)。

【0005】一方、引き上げ法は、Si、GaAs等の半導体の大型単結晶の作製に用いられている結晶成長方法であり、融液中から大型単結晶を制御性よく作製するのに適した方法である。しかしながら、Y123への応用は、上述の包晶凝固の問題、融液の反応性の問題から困難であった。

【0006】そこで、イットリアるつぼを用い、かつ $Y_2BaCuO_5$ 相を溶質供給源としてるつぼ底に融液と共存させることにより、引き上げ法でY123の単結晶を連続的に成長させる方法が考案された(Solute Rich Liquid-Crystal Pulling (SRL-CP)法)。この方法では、融液内に縦方向に温度勾配が設けられ、融液の底温度( $T_b$ )が包晶温度( $T_p$ )よりも高く、かつ融液の表面温度( $T_s$ )が $T_p$ よりも低くなるように設定される。融液の底で、温度 $T_b$ で固相の $Y_2BaCuO_5$ 相と平衡した液相が融液の対流により融液の表面へと輸送されるが、温度 $T_s$ でのイットリウムの溶解度は温度 $T_b$ における溶解度に比べてかなり小さいため、融液の表面では液相は温度 $T_s$ で高い過飽和度を有することになる。そのため、通常のフラックス法による結晶成長と比較して高い成長速度で結晶を作製することが可能となる(参考文献:1993年第54回応用物理学学会学術講演会、29p-ZK-7、山田他およびY.Yamada and Y.Shiohara,Physica C217 (1993) p.182 ~188)。

【0007】さらに、結晶回転数の制御、あるいは数値計算シミュレーションを用いた融液の対流状態の考察に基づく結晶成長条件の制御等により、大型の単結晶が作製されている(参考文献:Y.Namikawa, M. Egami, Y. Yamada and Y. Shiohara :J.Mater. Res., in pressおよびY.Namikawa, M. Egami and Y. Shiohara:Proc.of the 7th Int. Symp. on Superconductivity, Springer-Verlag, Tokyo, (1995), 595)。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のように、イットリウム系超電導材料の結晶成長においては、包晶温度の近傍において溶質濃度が低く、液相線の勾配が急峻であるため、SRL-CP法においてもまだ結晶成長速度は十分に大きいとは言えない。通常の条件下では、Y123の単結晶の成長速度は0.05~0.1mm/hであり、数mm/hのGaAs、数10mm/hのSi等に比べてはるかに小さい。そのため、長さが15mm程度の単結晶を作製するには、1週間以上、要していた。

【0009】そこで、この発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、結晶成長に悪影響を与えることなく、結晶成長速度

を増大させることにより、良質で大型の酸化物結晶を作製することである。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】この発明に従った酸化物結晶の作製方法は、るつばに入れられた原料を加熱して融解し、所定の温度に保持した後、融液の表面に種結晶を接触させた状態で種結晶を回転させながら引き上げることにより、 $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$ （Rはイットリウムおよびランタノイド系元素からなる群より選ばれた1種の元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）の構造を有する酸化物結晶を成長させる方法において、酸化物結晶を成長させるための雰囲気、大気中の酸素分圧よりも高い酸素分圧を有することを特徴とする。

【0011】 $R_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$ は、その構成元素に酸素を含むため、結晶が晶出する包晶温度の近傍での平衡状態図は、雰囲気中の酸素分圧に顕著に依存する。たとえば、Y123系の平衡状態図においては、大気雰囲気（酸素分圧が約0.21atm）と比較すると、それより高い酸素分圧を有する雰囲気中では包晶温度（Tp）が高くなり、BaO-CuO溶液中へのTpにおけるイットリウム濃度は高くなり、また、Tpの近傍での液相線の勾配は小さくなる。一方、大気雰囲気よりも低い酸素分圧を有する雰囲気中では、Tpは低くなり、BaO-CuO溶液中へのTpにおけるイットリウム濃度は低くなり、また、Tpの近傍での液相線の勾配は大きくなる。したがって、大気雰囲気よりも高い酸素分圧を有する雰囲気中では、大気雰囲気中に比べて大きな過飽和度を実現することができ、大気雰囲気中よりも高い成長速度で酸化物結晶を作製することが可能となる。

【0012】酸化物結晶を成長させるための雰囲気は、0.8atm以上の酸素分圧を有するのが好ましく、0.95atm以上の酸素分圧を有するのがさらに望ましい。

【0013】また、上記のように成長した酸化物結晶を冷却させるための雰囲気は、不活性ガス雰囲気であるのが好ましい。

【0014】成長した酸化物結晶を不活性ガス雰囲気中で冷却することにより、結晶構造が正方晶から斜方晶へと相転移することなく、結晶を取出すことが可能となり、双晶のない酸化物結晶を得ることが可能となる。

#### 【0015】

【実施例】本発明の酸化物結晶の作製方法の一実施例について図面を参照して説明する。

【0016】（実施例1）図1は、本発明の一実施例としてY123の結晶の引き上げ法による作製を実施するための装置を示す模式図である。

【0017】図1で示される装置において、装置の上方には結晶引き上げ軸1が設けられている。この結晶引き上げ軸1の下方端部にはMgOの単結晶からなる種結晶

2が設けられている。種結晶2の下方端部にはY123の結晶3が成長している状態が示されている。Y123の結晶3は、BaO-CuOの融液4から成長する。BaO-CuOの融液4の下には $Y_2BaCuO_5$ （以下、「Y211」と称する）の固相沈殿物5が配置されている。BaO-CuOの融液4とY211の固相沈殿物5は、 $Y_2O_3$ 焼結体からなるるつば6の内部に収容されている。るつば6は、MgO単結晶からなるるつば支持柱7によって $Al_2O_3$ からなる皿8の上に支持されている。皿8には溶融状態のAg9が入れられている。

【0018】るつば6の上方には断熱材10が配置されている。断熱材10の中央部を貫通するように結晶引き上げ軸1が設けられている。電気ヒータ11は、るつば6と皿8を取囲むように配置されている。るつば6と皿8は、断熱材からなるるつば支持台12によって気密性チャンバ13の中で支持されている。気密性チャンバ13の上部には酸素ガス等を導入するためのガス導入口14が設けられている。気密性チャンバ13の下部には、排気口15が設けられている。排気口15には、酸素濃度計16が設けられている。また、気密性チャンバ13の上部には、のぞき窓17が設けられている。

【0019】上述のように構成された装置を用いて、Y123の結晶は以下の手順で作製された。まず、内径50mm、外径60mm、深さ47mmの $Y_2O_3$ 焼結体からなるるつば6の下部に $Y_2BaCuO_5$ を入れた。また、BaとCuのモル比が3対5となるように炭酸バリウムと酸化銅を混合し、温度880℃で40時間、仮焼した物質をBaO-CuOの融液4の原料として、るつば6の上部に入れた。 $Al_2O_3$ からなる皿8には、MgO単結晶からなるるつば支持柱7を立て、Ag9を入れて、支持柱7の上るつば6を載せた。

【0020】これらを気密性チャンバ13の中にセットし、ガス導入口14から酸素を導入し、酸素濃度計16で酸素濃度をモニタした。炉内の酸素濃度を95%以上に保持した状態で、電気ヒータ11により1020℃以上の温度に加熱し、るつば6中の原料を融解した。このとき、Ag9は十分に溶融し、るつば6の周辺部はAgの雰囲気となっていた。また、 $Y_2BaCuO_5$ は、るつば6の底で固相沈殿物5となっていた。さらに、この $Y_2BaCuO_5$ の固相沈殿物5からイットリウムが融液4中に溶解した。酸素流量は450ml/minに維持されており、炉内の圧力は1atmであった。

【0021】次に、融液4の表面温度が約1015℃、融液4の表面と底の温度差が約10℃となるように温度条件を設定した。その後、種結晶2を下方端部にセットした引き上げ軸1を120rpmで回転させながら、ゆっくりと降下させ、種結晶2の下方端部を融液4の表面に接触させ、結晶成長を開始させた。種結晶の方位はc軸であった。引き上げ軸1を、図1において矢印Aで示

される方向に回転させながら、矢印Bで示す方向に引き上げることににより結晶成長が行なわれた。

【0022】0.05~0.08mm/hの引き上げ速度で約93時間、引き上げ軸1を引き上げることににより、Y123の結晶3を成長させることができた。そのY123の結晶3の大きさは、正方晶の結晶構造のa軸、b軸、c軸を用いて表わすと、ab面の面積が17.2×16.8mm<sup>2</sup>であり、c軸方向の結晶の長さが12mmであった。結晶成長中の融液面の低下を考慮した、この結晶の実際の成長速度は、約0.13mm/hであった。この値は、従来の大気中(酸素濃度が21%)での引き上げ法による成長速度と比較すると、約1.5~2.5倍と大きなものであった。これにより、大気雰囲気中よりも高い酸素分圧を有する雰囲気下では、結晶成長速度を増大させることができるという効果が確認できた。

【0023】(実施例2)実施例1とほぼ同様の手順でY123の結晶を作製し、融液の液面から切り離して、液面の直上5mmの位置で結晶を保持した。その後、酸素濃度0.5%以下の雰囲気における包晶温度よりも、結晶の温度が低くなるように温度を設定し、この状態で、排気口15から酸素を排気しつつ、ガス導入口14から窒素ガスを導入してチャンバ13内の雰囲気を置換した。酸素濃度計16において酸素濃度が0.5%以下になったのを確認した後、結晶を5mm/minの速度で引き上げて炉外へ取出した。

【0024】通常、大気雰囲気または高い酸素分圧を有する雰囲気中でY123の結晶を冷却すると、冷却中に結晶表面から酸素が拡散し、結晶構造が正方晶から斜方晶へと相転移を起こす。その結果、結晶表面近傍には多数の双晶構造が発生することになる。このような双晶構造は、結晶を超電導デバイス用基板として用いる場合には望ましいものではない。

【0025】ところが、上記の実施例では不活性ガス雰囲気中で結晶を冷却しているため、相転移を起こすことなく、結晶を取出すことが可能となり、双晶のない正方晶のY123の結晶を得ることができた。

【0026】以上に開示された実施例はすべての点で例

示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。特に、本発明の酸化物結晶の作製方法において、上記実施例ではY123の結晶について示されているが、 $R_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$  (Rはイットリウムまたはランタノイド系元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ )の構造を有するものであれば、種々の酸化物の結晶成長に本発明の作製方法は適用され得る。なお、本発明の範囲は、以上の実施例ではなく、特許請求の範囲によって規定されるものであり、特許請求の範囲と均等の範囲内でのすべての修正や変形を含むことは言うまでもない。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 $R_{1-x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-z}$ の構造を有する酸化物の結晶成長において、結晶成長速度を効果的に増大させることができ、良質で大型の酸化物結晶を作製することができる。

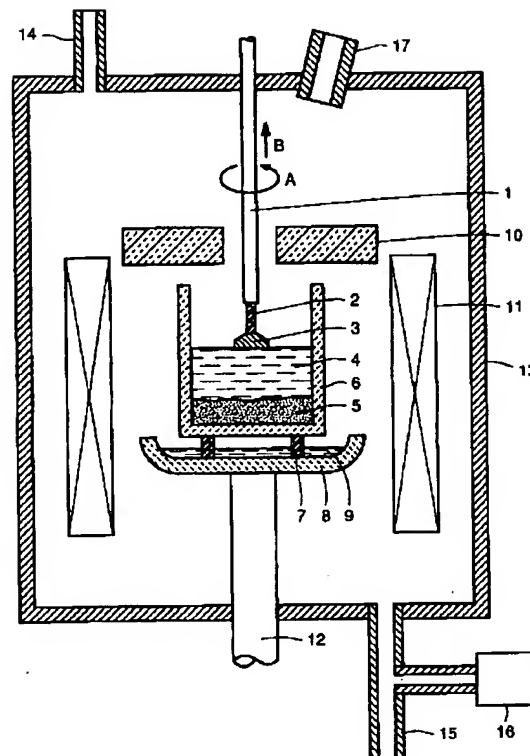
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例として、たとえばY123の結晶の引き上げ法による作製を実施するために用いられる装置を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 結晶引き上げ軸
- 2 MgO単結晶からなる種結晶
- 3 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>の結晶
- 4 BaO-CuOの融液
- 5 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>の固相沈殿物
- 6 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>焼結体からなるるつぼ
- 7 MgO単結晶からなるるつぼ支持体
- 8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる皿
- 9 溶融Ag
- 10 断熱材
- 11 電気ヒータ
- 12 断熱材からなるるつぼ支持台
- 13 気密性チャンバ
- 14 ガス導入口
- 15 排気口
- 16 酸素濃度計
- 17 のぞき窓

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ヤオ シン  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 並川 靖生  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 江上 雅裕  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内

(72)発明者 塩原 融  
東京都江東区東雲1丁目14番3号 財団法人  
国際超電導産業技術研究センター 超電  
導工学研究所内